

18th March 2016
Osijek, Croatia

Proceedings

IZBOR MEMBRANSKIH FILTARA ZA MJERENJE OTOPLJENOG ORGANSKOG UGLJIKA

UDK: 628.16.067.1 : 546.26

Goran Smoljanić*, Anja Čeranić, Hrvoje Juretić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska
Originalni znanstveni rad

Sažetak

U okviru ovoga rada provedena je analiza ponašanja pet različitih membranskih filtara prilikom njihove pripreme za filtraciju uzoraka za određivanje sadržaja otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* – DOC). Upotrijebljeni su membranski filtri nominalne veličine pora 0,45 µm koji se uobičajeno koriste za izdvajanje otopljenog organskog ugljika, dijela ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon* – TOC) koji ostaje u otopini nakon filtracije. Pokazano je s kojim će postupkom kondicioniranja membranskih filtara smetnje uzrokovane otpuštanjem organskog ugljika s membrana biti minimizirane i koji je od ispitivanih filtara najbolji za analizu otopljenog organskog ugljika. Provedena su dva tipa ispitivanja: pranje filtara i test namakanja. Tijekom ispitivanja sustavno su uzimani uzorci radi analize koncentracije otopljenog organskog ugljika u vodi. Najbolje rezultate pokazao je filter proizvođača FilterBio, izrađen od polietersulfona prilikom primjene postupka pranja.

Ključne riječi: membranski filter, otopljeni organski ugljik, ukupni organski ugljik, pranje filtra, test namakanja

Uvod

Kvalitetna analitička mjerenja pokazatelja kvalitete vode osnovni su uvjet za optimalan izbor tehnologija u procesima obrade vode ili za ocjenu i optimiranje rada postojećih. Jedan od važnih pokazatelja kvalitete vode je i sadržaj prirodnih organskih tvari (engl. *natural organic matter* – NOM) koje predstavljaju kompleksnu smjesu organskih spojeva prisutnih u svim prirodnim vodama, a mogu biti u otopljenoj, koloidnoj i suspendiranoj formi kao posljedica bioloških aktivnosti bakterija, algi, vodenog bilja i životinja itd. (Sillanpää, 2015). Prisutnost NOM-a u vodi, pogotovo u otopljenoj i koloidnoj formi, nepoželjna je jer uzrokuje probleme u procesima obrade vode, utječe na biološku stabilnost vode, uvjetuje povećanu potrošnju kemikalija te predstavlja prekursor za stvaranje dezinfekcijskih nusprodukata štetnih za ljudsko zdravlje (Sillanpää, 2015; Richardson i Postigo, 2012). Stoga je sadržaj NOM-a važan parametar prilikom obrade vode te ga je nužno kvalitetno kvantificirati. Većina analitičkih metoda, sadržaj organskih tvari u vodi mjeri kao sadržaj ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon* – TOC) odnosno otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon* – DOC). Otopljeni organski ugljik dio je ukupnog organskog

* goran.smoljanic@fsb.hr

Proceedings

ugljika koji za vrijeme filtracije može proći kroz membranski filter promjera pora 0,45 µm (Danielsson, 1982).

Membranski filteri koji se uobičajeno koriste za izdvajanje otopljenog organskog ugljika, zbog materijala od kojeg su izrađeni, mogu tijekom filtracije otpuštati organski sadržaj i kontaminirati uzorak, odnosno utjecati na rezultat analize (Karanfil i sur., 2002; Karanfil i sur., 2003). Stoga je potrebno pripremiti filter prije filtracije uzoraka kako bi se minimizirao njen utjecaj na sadržaj otopljenog organskog ugljika.

U okviru ovog rada provedena je analiza ponašanja pet različitih membranskih filtera prilikom njihove pripreme za filtraciju uzoraka za određivanje DOC-a. Ispitivanja za izbor optimalnog načina pripreme filtera uključivala su njihovo pranje propuštanjem ultračiste vode (UČV) prema proceduri opisanoj u radu Karanfil i sur. (2003), odnosno namakanje filtera u UČV prema proceduri opisanoj u Khan i Subramania-Pillai (2007). Membranski filter koji se koristi za pripremu uzoraka za analizu DOC-a ne smije otpuštati organski ugljik tijekom filtracije, njegova priprema prije korištenja mora biti jednostavna (s minimalnom potrošnjom UČV za pranje) te tijekom filtracije ne smije zadržavati prirodnu organsku tvar iz uzorka.

Materijali i metode*Membranski filteri*

Ispitivanja su se provodila na membranskim filterima triju različitih proizvođača koji se uobičajeno koriste za izdvajanje otopljenog organskog ugljika (Tablica 1). Svi membranski filteri načinjeni su od hidrofilnih materijala.

Tablica 1. Odabrani membranski filteri za ispitivanje

Table 1. Membrane filters used in the experiments

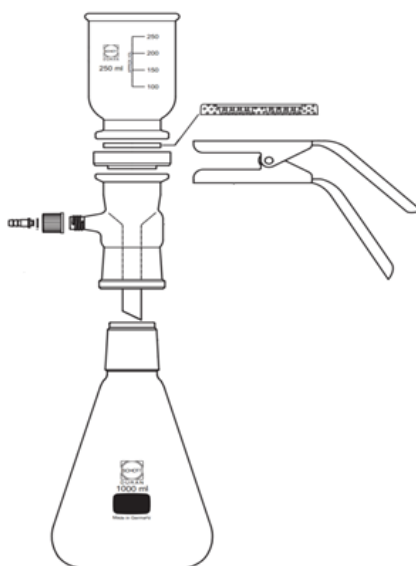
Proizvođač	Materijal	Promjer filtra, mm	Nominalna veličina pora filtra, µm
Sartorius	Celulozni nitrat	47	0,45
Sartorius	Celulozni nitrat	50	0,45
Filter Bio	Miješani celulozni ester - MCE	47	0,45
Filter Bio	Polietersulfon - PES	47	0,45
Supelco	Najlon	47	0,45

Ultračista voda

Ultračista voda (18,2 MΩ cm pri 25 °C) korištena u eksperimentima dobivena je pomoću uređaja GenPure UV-TOC (TKA, SR Njemačka).

Oprema za pranje membranskih filtara

Oprema je načinjena od visokokvalitetnog borosilikatnog stakla osim držača filtra koji je izrađen od politetrafluoretilena (teflon) (Slika 1). Na taj način isključen je utjecaj opreme na promjenu vrijednosti otopljenog organskog ugljika budući da materijali od kojih je izrađena oprema za pranje filtara ne reagiraju s vodom.



Slika 1. Oprema za pranje membranskih filtara
Fig. 1. Equipment used for washing the membrane filters

Mjerne metode

Otopljeni organski ugljik mjereno je na TOC analizatoru (TOC-VCPH, Shimadzu, Japan) NPOC mjernom metodom (engl. *non-purgeable organic carbon*).

Eksperimentalna procedura

- Pranje filtra na uređaju za filtraciju

Pranje filtara odrađeno je na opremi za filtraciju koja je prethodno oprana s većom količinom ultračiste vode. Za svako pojedino testiranje membranskih filtara navedenih u Tablici 1 osigurano je 2 litre ultračiste vode kojoj se odredio sadržaj DOC-a. Na prethodno detaljno opranoj opremi za filtraciju postavljen je držač filtra kroz koji je propušteno 100 mL UČV radi utvrđivanja potencijalnog otpuštanja organskog ugljika s držača. Nakon

Proceedings

toga, na držač je postavljen membranski filter, nasumično odabran iz pakiranja, kroz koji se filtrirala UČV po 100 mL do ukupnog volumena 500 mL, a potom još dva puta po 250 mL kako bi ukupan volumen pranja iznosio 1 L. Nakon svakog pojedinog propuštenog volumena, uzimani su uzorci za određivanje DOC-a. Na taj način omogućilo se praćenje otpuštanja organskog ugljika s membrana u ovisnosti o propuštenom volumenu vode za pranje. Filter je spreman za primjenu kod određivanja sadržaja DOC-a u uzorku vode kada koncentracija otopljenog organskog ugljika u UČV nakon pranja ne odstupa znatno od koncentracije DOC-a u UČV prije pranja.

- **Namakanje filtra**

Nasumično odabrani membranski filteri uronjeni su u 100 mL ultračiste vode kojoj je određena inicijalna koncentracija DOC-a. Tako namočeni filteri mirovali su 24 sata u tami. Po isteku zadanog vremena uzeti su uzorci vode za analizu DOC-a, a višak vode je izliven. Potom je uliveno novih 100 mL UČV te stavljeno u mirovanje narednih 24 h. Postupak je ponavljao do ukupnog vremena od 96 sati. Filter je spreman za korištenje za mjerenje DOC-a kada koncentracija otopljenog ugljika u uzorku UČV nakon namakanja ne odstupa znatno od koncentracije DOC-a u sirovoj UČV.

Rezultati i rasprava

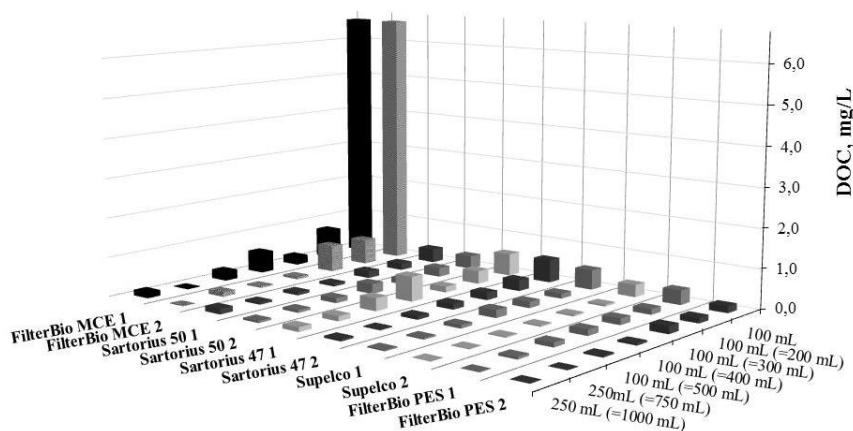
Pet različitih membranskih filtera ispitano je na otpuštanje organskih tvari radi utvrđivanja utjecaja na kvalitetu mjerenja koncentracije otopljenog organskog ugljika u vodi. Eksperimenti su provedeni na dva načina: filteri su ispirani ultračistom vodom na uređaju za filtraciju, odnosno namakani su u UČV. Membranski filter koji se koristi za pripremu uzoraka za mjerenje koncentracije otopljenog organskog ugljika treba zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- ne smije otpuštati organski ugljik s filtra tijekom filtracije
- vrijeme pripreme filtra treba biti najkraće moguće
- jednostavnost pripreme filtra prije korištenja (što manja količina UČV potrebne za pranje filtra)
- tijekom filtracije ne smije zadržavati prirodnu organsku tvar iz uzorka
- ujednačeno ponašanje filtera unutar istog pakiranja
- apsolutna veličina pora od 0,45 µm, sukladno operacijskoj definiciji DOC-a

Pranje filtra na uređaju za filtraciju

Rezultati otpuštanja otopljenog organskog ugljika svih ispitivanih membranskih filtera nakon pranja na uređaju za filtraciju do ukupnog kumulativnog utroška vode od jedne litre prikazani su na Slici 2. U prvih nekoliko volumnih inkremenata otpušta se većina organskog ugljika sa svih filtera. Na potencijal otpuštanja DOC-a svakog pojedinog filtra može ukazivati njegova koncentracija u propuštenih prvih 100 mL UČV (Tablica 2). Najveći

potencijal ima filter - FilterBio načinjen od miješanog celuloznog estera (MCE), a najmanji FilterBio načinjen od polietersulfona (PES). Dva filtra proizvođača Sartorius načinjena od celuloznog nitrata, ali različitog promjera i namjene, nakon pranja s jednom litrom ultračiste vode pokazala su nezadovoljavajuće visoko organsko otpuštanje ($\text{DOC} > 0,1 \text{ mg/L}$).



Slika 2. Koncentracije DOC-a nakon pranja filtara na uređaju za filtraciju
Fig. 2. DOC concentrations after washing the filters on the filtration equipment

Tablica 2. Potencijal otpuštanja otopljenog organskog ugljika u prvih 100 mL propuštene UČV
Table 2. Dissolved organic carbon leaching potential within the first 100 mL of wash volume

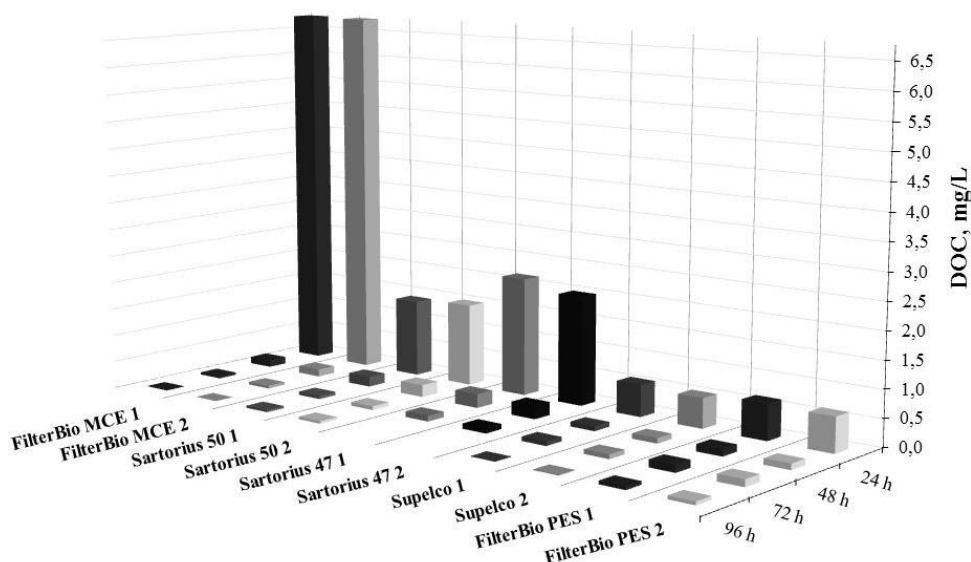
Membranski filter	DOC, mg/L
FilterBio MCE	6,56
Sartorius 50 mm	0,35
Sartorius 47 mm	0,58
Supelco	0,41
FilterBio PES	0,33

Tablica 3. Potrebna količina ultračiste vode za pranje membranskih filtara
Table 3. Ultrapure water wash volumes required for cleaning the filters

Membranski filter	UČV za pranje, mL/cm ²
FilterBio MCE	> 58
Sartorius 50 mm	> 58
Sartorius 47 mm	> 58
Supelco	43
FilterBio PES	43

*Proceedings**Test namakanja filtra*

Rezultati koncentracija otopljenog organskog ugljika nakon provedenog testa namakanja odabranih membranskih filtara pokazuju da je otpuštanje DOC-a završeno unutar 96 sati (DOC < 0,07 mg/L) (Slika 3). Nakon prvih 24 h ispitivanja otpuštena je najveća količina DOC-a u svim filtrima (Tablica 4).



Slika 3. Koncentracije DOC-a nakon testa namakanja filtara

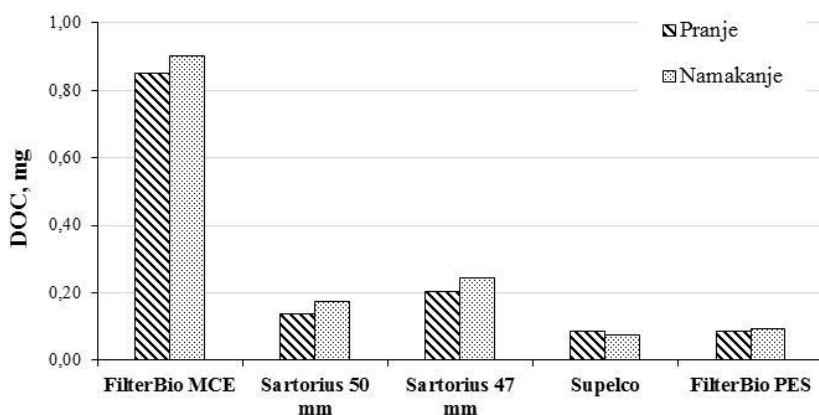
Fig. 3. DOC concentrations after the soak experiments

Tablica 4. Otpuštanje otopljenog organskog ugljika u prvih 24 h namakanja filtara

Table 4. Leaching of dissolved organic carbon in the first 24 h of soak experiments

Membranski filter	DOC, %
FilterBio MCE	98
Sartorius 50 mm	83
Sartorius 47 mm	86
Supelco	76
FilterBio PES	67

Slika 4 prikazuje usporedbu ukupnih otpuštenih masa DOC-a u mg nakon pranja s jednom litrom UČV i namakanja u UČV u trajanju od 96 h. Ukupna kumulativna masa organskog otpuštanja pojedinog membranskog filtra nema značajnijeg odstupanja unatoč primjeni dva različita postupaka pripreme.



Slika 4. Usporedba ukupno otpuštenih masa DOC-a u mg nakon pranja s jednom litrom UČV i namakanja u UČV u trajanju od 96 h

Fig. 4. Comparison of total DOC leaching masses in mg after cleaning the filters with 1 liter of ultrapure water and soaking in ultrapure water for 96 h

Zaključci

Kvaliteta analize otopljenog organskog ugljika u vodi ovisi o prethodnoj pripremi membranskog filtra. Na temelju rezultata može se zaključiti kako je postupak pranja membranskih filtara bolja opcija od postupka namakanja. Iako rezultati dvaju postupaka ukazuju na približno jednake ukupne otpuštene mase otopljenog organskog ugljika (Slika 4), postupak pranja pojednostavljuje proces i štedi vrijeme. Pri izboru membranskih filtara ispitivanih u ovom radu, preporučuje se korištenje polietersulfonskog (FilterBio) ili najlonskog (Supelco) membranskog filtra zbog niskog potencijala organskog otpuštanja i male potrošnje UČV za pranje (43 mL/cm^2). Potencijal otpuštanja otopljenog organskog ugljika u prvih 100 mL propuštene ultračiste vode može uvelike predvidjeti kvalitetu filtra za zadanu analizu. Rezultati mjerenja pokazali su da membranski filter od miješanog celuloznog estera ima najveći potencijal organskog otpuštanja. Prije primjene određene vrste filtra za mjerenje DOC-a važno je utvrditi ujednačenost ponašanja filtara unutar istog pakiranja ili šarže.

Literatura

- Danielsson, L.G. (1982): On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters, *Water Res.* 16 (2), 179-82.
- Karanfil, T., Schlautman, M.A., Erdogan, I. (2002): Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination, *J. Am. Water Works Ass.* 94 (12), 68-80.
- Karanfil, T. Erdogan, I., Schlautman M.A. (2003): Selecting filter membranes for measuring DOC and UV 254, *J. Am. Water Works Ass.* 95 (3), 86-100.
- Khan, E., Subramania-Pillai, S. (2007): Interferences contributed by leaching from filters on measurements of collective organic constituents, *Water Res.* 41 (9), 1841-50.
- Richardson, S.D., Postigo, C. (2012): Drinking Water Disinfection By-products. In: Emerging Organic Contaminants and Human Health, Barceló, D. (ed.), Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 93-137.
- Sillanpää, M. (2015): Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods, 1st ed: Butterworth-Heinemann; pp. 382